

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Tomoko AOKI et al.

Docket No.

2003JP317

Serial No.

10/565,429

Filing Date

January 28, 2006

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

To Be Assigned

Invention: COATING COMPOSITION AND LOW DIELECTRIC SILICEOUS MATERIAL PRODUCED
BY USING THE SAME

I hereby certify that this JP 9-107171 - 6 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

May 8, 2006

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)


(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-107171

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 5 K 3/28

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 5 K 3/28

技術表示箇所
C

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全6頁)

(21) 出願番号 特願平8-153892

(22) 出願日 平成8年(1996)6月14日

(31) 優先権主張番号 491071

(32) 優先日 1995年6月16日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORA
TION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)

(72) 発明者 ローレン アンドリュー ハルースカ
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, ジェイムス 4519

(72) 発明者 キース ウィントン マイケル
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, シーバート 2715

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 コーティング形成方法

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロニクス用基板に複合体コーティン
グを形成する方法を提供すること。

【解決手段】 ポリシラザンと耐火繊維を含んでなるコ
ーティングをエレクトロニクス用基板上に塗布し、次に
そのコートされた基板を、ポリシラザンをセラミックに
変換するのに十分な温度で加熱する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシラザンおよび耐火繊維を含むコーティング溶液をエレクトロニクス用基板に塗布し、そのコートされたエレクトロニクス用基板を、上記ポリシラザンをセラミックに変換するのに十分な温度で加熱することを含むことを特徴とするエレクトロニクス用基板上に複合体コーティングを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリシラザン類と耐火繊維から製造される複合体コーティングに関する。これらのコーティングは、エレクトロニクス用基板上にコーティングを形成させるために有用である。

【0002】

【従来の技術】電子装置にセラミックコーティングを形成するのにポリシラザン類を使用することは当該技術分野で公知である。例えば国際特許出願公開第93/02472号には電子装置基板上にコーティングを形成する方法が開示され、その方法では、ポリシラザン樹脂の溶液を電子装置基板上に塗布し次いでコートされた基板を150～800℃の範囲の温度の空气中で加熱する。しかしこの刊行物にはコーティング中に充填剤を使用することは記載されていない。

【0003】電子装置用保護コーティングの技術分野以外で、セラミックコーティングを形成するのにポリシラザン類を使用することは当該技術分野では公知である。例えば米国特許第4,482,689号または同第4,910,173号およびヨーロッパ特許公告第0364323号または同第0424082号はこのようなコーティングを形成するのに使用されるポリシラザン類を教示している。しかしこれらの文献は、電子装置用コーティング組成物として、充填剤を含有するポリシラザン類を用いることは開示していない。

【0004】同様に、ポリシラザン類から誘導されるセラミックコーティングに充填剤を用いることは電子装置用保護コーティングの技術分野以外では公知である。例えば特開平3-52287号と同平1-221466号にはポリシラザン類と充填剤を含んでなる組成物が記載されている。しかしこれらの引用文献には、電子装置基板の表面の保護コーティングとして上記の物質を使用することは記載されていない。

【0005】特開昭32-50082号には、ポリシラザンから誘導されたセラミック中に導電性粉末を添加することが開示されている。しかしこの文献に、電子装置基板の表面の保護コーティングについては記載されていない。同様に、セラミックマトリックス中にセラミック繊維を含んでなるセラミック複合体のコーティングも当該技術分野で公知である。しかし当該技術分野で、電子装置基板上にコーティングを形成するため繊維を含有するポリシラザンマトリックスを使用することは報告されて

いない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の発明者らは、耐火繊維を含有するセラミック複合体コーティングが電子装置上に保護用として形成することができることを見出したのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、エレクトロニクス用基板上にコーティングを形成する方法およびその方法でコートされた基板の特許を請求するものである。本発明の方法では第一にポリシラザンと耐火繊維を含む組成物をエレクトロニクス用基板上に塗布する。次にコートされた基板を、そのポリシラザンがセラミックに変換するのに十分な温度で加熱する。

【0008】本発明は、ポリシラザン類と耐火繊維類を含む組成物からセラミック複合体コーティングを製造できるという本発明の発明者らの発見に基づいている。これらのコーティングは、優れた機械的保護と絶縁保護を提供するのでエレクトロニクス用基板にとって有用である。その上に、これらのコーティングは不透明なので、その下側の機器を目視しにくくする。最後に、上記の繊維とマトリックスは密度が異なるため、コーティングの均一なエッチングを行って下側の基板を露出させることが困難である。

【0009】“セラミックマトリックス”という用語は本明細書で用いる場合、ポリシラザンを加熱した後に得られる硬質コーティングを記載するのに用いる。このコーティングは、無定形シリカ(SiO_2)材料；ならびに残留炭素(例えば Si-C もしくは Si-OC)、シラノール(Si-OH)、窒素(Si-N)、ホウ素および/または水素(ポリシラザンを加熱すると得られる)、および耐火繊維が完全には除かれていない無定形シリカ様材料の両者を含有している。用語“エレクトロニクス用基板(電子装置基板)”には、限定されないが、ケイ素ベースの装置、ガリウム-ヒ化物ベースの装置、焦平面アレー(focal plane array)、オプトエレクトロニクス装置、光電池および光学装置が含まれるものとする。

【0010】本発明の方法では、ポリシラザンと耐火繊維を含むコーティング組成物を基板上に塗布し、次いでそのコートされた基板を、そのポリシラザンをセラミックに変換するのに十分な温度で加熱することによって、セラミックコーティングが基板上に形成される。本発明に有用なポリシラザン類(またはシラザンポリマー類)は一般に当該技術分野で知られており、その構造は特に臨界的なものではない。本発明のポリシラザン類は一般に $[\text{R}_2\text{SiNH}]$ 、 $[\text{RSi}(\text{NH})_{3/2}]$ および/または $[\text{R}_3\text{Si}(\text{NH})_{1/2}]$ のタイプの単位を含有し、これら式中の各Rは、水素原子、1～20個の炭素原子を含有するアルキルラジカル、アリールラジカルおよび

アルケニルラジカルからなる群から独立して選択される。本発明に有用なポリシラザン類は勿論他のシラザン単位を含有してもよい。このような単位の例としては、 $[\text{MeSi}(\text{NH})_{3/2}]$, $[\text{Me}_2\text{SiNH}]$, $[\text{ViSi}(\text{NH})_{3/2}]$, $[\text{Vi}_2\text{SiNH}]$, $[\text{PhMeSiNH}]$, $[\text{PhViSiNH}]$, $[\text{MeViSiNH}]$, $[\text{HSi}(\text{NH})_{3/2}]$ および $[\text{H}_2\text{SiNH}]$ が挙げられる。これらポリシラザン類の混合物も本発明を実施するのに使用できる。

【0011】本発明に用いるポリシラザン類は当該技術分野で公知の方法で製造される。特定のポリシラザンを製造するのに用いる実際の方法は臨界的ではない。適切なプレセラミック (preceramic) シラザンポリマー類またはポリシラザン類は米国特許第4,540,803号または同第4,543,344号の方法で製造される。他の適切なポリシラザン類は、米国特許第4,312,970号、同第4,340,619号、同第4,395,460号および同第4,404,153号の方法で製造することができる。また適切なポリシラザン類としては米国特許第4,482,689号と同第4,397,828号で製造されるものも含まれる。さらに他の適切なポリシラザン類としては、ヨーロッパ特許願公開第0351747号と同第0332374号または米国特許第4,543,344号、同第4,656,300号、同第4,689,252号および同第5,030,744号に記載のものが挙げられる。

【0012】特に好ましいポリシラザン類はポリマーの繰返し単位中に炭素を含有していないポリシラザン類である。というのは得られるコーティングが炭素でほとんど汚染されていないからである。 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NH})_{1/2}$ などの末端保護基はかようなポリマーに許容される。なぜならこれらの基は一般に次の熱分解のステップ中に除去されるからである。

【0013】本発明で用いられる最も好ましいポリマーは、米国特許第4,340,619号と同第4,540,803号のポリマーである。前者の特許のシラザンポリマーは、一般式： $(\text{Cl}_x\text{R}_y\text{Si})_2$ で表される塩素含有ジシラン1種または同塩素含有ジシランの混合物を、一般式： $(\text{R}_3'\text{Si})_2\text{NH}$ で表されるジシラザンと、不活性の特に無水の雰囲気内で、 $25^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で、揮発性副生物を蒸留しながら接触させ反応させることによって製造される。なお上記一般式中、Rはビニル、1～3個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基であり；R'はビニル、水素原子、1～3個の炭素原子を含有するアルキル基またはフェニル基であり；xは0.5～3の値であり；yは0～2.5の値であり；そしてx+yの合計は3である。

【0014】上記方法の特に好ましい実施態様（米国特許第4,340,619号）では、メチルポリジシラザンを生成する、メチルクロロジシランとヘキサメチル

ジシラザンの反応が行われる。生成物のシラザンポリマーは、塩化物イオンの含有量が比較的高いので、その濃度は本発明で使用する前に下げておくことが好ましい。このような除去法は米国特許第4,772,516号にすでに記載されており、その方法は、そのポリマーを、アンモニアで、塩素を除去するのに充分な時間処理することを含んでなる方法である。

【0015】米国特許第4,540,803号のシラザンポリマー類は、不活性の特に無水の雰囲気内で、 $25^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で、揮発性副生物を蒸留しながらトリクロロシランをジシラザンと接触させ反応させることからなる方法によって製造される。その方法で使用されるジシラザンは式： $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$ （式中Rはビニル、水素原子、フェニルおよび1～3個の炭素原子を含有するアルキルラジカルからなる群から選択される）で表される。特に好ましい実施態様では、トリクロロシランをヘキサメチルジシラザンと反応させてヒドリドポリシラザンを生成させる。

【0016】さらに、ホウ素でドーピングを行ったポリシラザン類（すなわち、ポリボロシラザン類またはボロシラザン類）も本発明の範囲内にあり、ポリシラザン類の本明細書における定義に含まれている。これらのボロシラザン類は一般に当該技術分野で公知であり、その構造は特別に臨界的なものではない。これらのポリマーのホウ素含有量は同様に一般的に臨界的ではなく広範囲にわたって（例えば0.1～50重量%）変えることができる。一般に本発明のボロシラザン類の骨格は、Si-B, Si-NおよびB-Nの結合を有し、これら原子の残りの原子価は、水素原子；1～20個の炭素原子を含有するアルキルラジカル例えばメチル、エチルおよびプロピル；アリールラジカル例えばフェニル；ならびにアルケニルラジカル例えばビニルからなる群から独立して選択される基で満たされている。好ましいボロシラザン類は、そのポリマーの繰返し単位中に炭素が存在せずすなわちポリマーの末端基 (endcap) にのみ炭素が存在する。

【0017】具体的なボロシラザン類の例としては、Se yferthら、J. Am. Ceram. Soc., 73巻、2131～2133頁、1970年もしくは Noth, B., Anorg. Chem. Org. Chem., 16 (9) 巻、618～621 頁、1961年に記載されているもの；米国特許第4,910,173号、同第5,169,908号、同第4,482,689号、同第5,030,744号および同第4,604,367号に記載されているもの；またはヨーロッパ特許願公開第0364323号および同第0424082号に記載されているものがある。

【0018】上記の化合物類の製造方法は同様に当該技術分野で公知であり上記引用文献に記載されている。しかし上記方法の例としては、(1) 三ハロゲン化ホウ素を、例えば式： $(\text{RSi}(\text{NH})_{3/2})_x$ または (CH_3)

3) $\text{Si})_2\text{NH}$ (式中、Rは水素原子、炭化水素ラジカルまたは置換炭化水素ラジカルからなる群から選択され、そしてxは2~20の整数である)で表されるシラザンオリゴマーと反応させる方法；(2)オルガノボラジンをオルガノポリシランと反応させる方法；および(3)ボラン錯体、ボロキシン、ホウ素アルコキシド類およびボラジン類のようなホウ素化合物とポリシラザンとの反応による方法がある。

【0019】本発明で用いる特に好ましいポリマーとしては、米国特許第5,169,908号のホウ素で改質したヒドロポリシラザンポリマー類がある。これらのポリマーは、ヒドロシラザンポリマーを、ボラン錯体もしくはジボランと反応させることを含んでなる方法で製造される。本発明の一層好ましい実施態様で、上記特許の反応で用いられるヒドロポリシラザンは米国特許第4,540,803号に記載されているように、トリクロロシランとヘキサメチルジシラザンを反応させることによって製造される。

【0020】いくつかのポリマーしか記載しなかったが、ほとんどすべてのポリシラザンまたはボロシラザンが本発明で使用できる。本発明で用いられる耐火繊維は当該技術分野で公知であり、ポリシラザンと相容性でかつ持続する加熱に耐えることができるあらゆる繊維が含まれている。これらの繊維の多くは市販されている。適切な繊維の例としては、炭化ケイ素；窒化ケイ素；炭素のコアに堆積させた炭化ケイ素；ホウ酸アルミニウム；酸化アルミニウム；酸化ケイ素；チタンを含有する炭化ケイ素；酸炭化ケイ素；酸炭窒化ケイ素；炭素；黒鉛；アラミド；および有機化合物の繊維がある。これらの繊維は1本のトウ当たり任意の所望の数のフィラメントを含んでおり、長さが1 μm 未満(例えば0.1 μm)~500 μm の範囲内である。

【0021】具体的な繊維の例としては、日本炭素社が製造し商品名“Nicalon(登録商標)”で販売されている直径が10~20 μm の範囲の炭化ケイ素繊維；Avco社が製造し“SCS-6”と呼称されている直径が143 μm の、炭素コアに炭化ケイ素が堆積される繊維；3M社が製造し商品名Nextel(登録商標)“312”, “440”および“480”で販売されている直径が10~12 μm のアルミナーボリックシリカ繊維；“FP”の呼称でDu Pont(登録商標)社が製造している直径が20 μm の Al_2O_3 繊維；J. P. Stevens(登録商標)社が製造している直径が8~10 μm の SiO_2 繊維；住友(登録商標)社が製造している直径が9~17 μm の範囲内の Al_2O_3 - SiO_2 繊維；宇部(登録商標)社が製造し商品名“Tyranno(登録商標)”で販売されている直径が8~10 μm の範囲内のチタン含有炭化ケイ素繊維；Avco社が製造する直径が6~10 μm の範囲内の炭化ケイ素繊維；“MPDZ”および“HPZ”の呼称でDow Corning

(登録商標)社が製造する直径が10~15 μm の範囲内の酸炭窒化ケイ素繊維；“MPS”の呼称でDow Corning(登録商標)社が製造する直径が10~15 μm の範囲内の炭化ケイ素繊維；例えば東燃(登録商標)社、またはRhone Poulenc(登録商標)社が製造する窒化ケイ素繊維；“PRD-166”と呼称しDu Pont(登録商標)社が製造する直径が20 μm の Al_2O_3 -Zr O_2 繊維；Du Pont(登録商標)社がHitoco(登録商標)で販売しているような炭素繊維および商品名“KEVLAR(登録商標)”で販売しているアラミド繊維がある。

【0022】本発明に用いる耐火繊維は、コーティングを行い易いように短い長さに切断する。所望のコーティングで扱うことができるいずれの繊維長も本発明に使用される。一般にその長さは1cm未満であり、10 μm ~10mmの範囲の長さが好ましい。また本発明に用いられる耐火繊維の量も、例えば最終のコーティングに要望される特性によって広範囲にわたって変えることができる。しかし、一般に耐火繊維は、その耐火繊維を結合するのに十分な樹脂が確実に存在するように90容量%未満の量で使用される。一層少量の繊維(例えば1~5容量%)も使用できることは明らかである。25~80容量%の範囲の繊維の量が好ましい。

【0023】所望により、コーティング組成物中に他の物質が存在していてもよい。例えば一層優れた接着性または一層優れた剥離性(release)を得るために繊維表面を改質する物質を用いることは本発明の範囲内にある。一般にこのような薬剤の含有量は0.1~5重量%である。このような物質には例えばグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシランおよびビニルトリアセトキシシランなどのシラン類が含まれる。同様に、本発明のコーティング組成物に沈澱防止剤を含有させることも本発明の範囲内にある。これらのおよび他の任意の成分は当該技術分野の当業者にとって公知である。

【0024】本発明によれば、上記のポリシラザン、耐火繊維およびあらゆる任意の成分はエレクトロニクス用基板の表面に塗布される。エレクトロニクス用基板の表面は露出状態(bare)(すなわちノンパッシベーション)でもよく、あるいは回路はパッシベーションを有していてもよい。このようなパッシベーションは例えばシリカ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸窒化ケイ素および酸炭化ケイ素を例えばCVD、PVDまたはゾルーゲル法で堆積したセラミックコーティングである。このようなパッシベーションは当該技術分野の当業者にとって公知である。同様に、回路を予めあるいは後で相互に接続することができる。

【0025】コーティング組成物は任意の方法で塗布できるが、ポリシラザンを溶媒に溶解し次にその溶液に繊維と任意の成分を分散させる方法が好ましい。次にこの

分散液をエレクトロニクス用基板の表面に塗布する。ポリシラザンと繊維を溶解または分散して一層均一な塗布材料を製造するのを容易にする例えば攪拌および/または加熱などの各種の手段も利用できる。使用できる溶媒としては、得られるコーティングに悪影響を与えることなく、ポリシラザンを溶解し繊維を分散して均一な液状混合物を生成する薬剤または薬剤混合物が挙げられる。これらの溶媒として挙げられるのは例えば、塗布を行うのに望ましい濃度まで上記物質を溶解/分散するのに充分な量の、芳香族炭化水素類例えばベンゼンまたはトルエン；アルカン類例えばn-ヘプタンまたはドデカン；ケトン類；アルコール類；エステル類；エーテル類；および環式ジメチルポリシロキサン類である。一般に、溶媒は、0.1~80重量%好ましくは1~50重量%の混合物を生成するように使用される。

【0026】液体法を使用する場合、ポリシラザン、耐火繊維、溶媒および任意成分を含んでなる液体混合物を次に基板にコートする。コーティング法に限定はないが、スピンコーティング法、ディップコーティング法、スプレーコーティング法またはフローコーティング法がある。しかし他の均等な手段も本発明の範囲内にあるとみなされる。

【0027】次に、コートされた基板から溶媒を蒸発させてポリシラザンと耐火繊維のコーティングを堆積させる。適切な蒸発方法としては、例えば減圧またはゆるやかな熱（例えば50℃未満）をかけるかまたは熱処理の早期段階で行う、周囲環境に暴露することによる単純な風乾法などが用いられる。スピンコーティング法を用いる場合、スピニングによって溶媒が放出されるので追加の乾燥期間が最も短くなることが分かる。

【0028】上記の方法は、液体法を用いることに主として集中しているが、当該技術分野の当業者は、溶融堆積法のような他の均等な方法も本発明で機能を果たすことが分かるであろう。次にポリシラザンは一般に、充分な温度で加熱することによってセラミックに変換される。一般にその温度は熱分解の雰囲気によって、50~1000℃の範囲内にある。好ましい温度は50~800℃の範囲内にあり、一層好ましいのは50~500℃の範囲内である。加熱は一般にセラミック化させるのに充分な時間、一般に6時間まで行われ、3時間未満の加熱が好ましい。

【0029】上記加熱は、減圧から大気圧を超える圧力までの有効な気圧下、および空気、O₂、不活性ガス（N₂、Arなど）、アンモニア、アミン類、湿分、N₂Oおよび水素などの有効な酸化性ガスまたは非酸化性ガスの環境下で行うことができる。対流オーブン、迅速熱処理、ホットプレートまたは放射エネルギーもしくはマイクロ波エネルギーなどを利用する加熱法が一般に本発明で実用的である。さらに加熱速度も臨界的ではなく、できるだけ速く加熱することが最も実際の好まし

い。

【0030】上記の方法によって、セラミックのコーティングが基板上に生成する。コーティングの厚みは広範囲にわたって変えることができる（例えば500μmまで）。これらのコーティングによって各種基板の凹凸のある表面が滑らかになる〔すなわち平坦化（planarization）〕。これらコーティングは比較的欠点がない。これらコーティングは優れた接着特性を有している。これらコーティングは機械的保護と電気的保護を行いかつ不透明である。さらに繊維が本発明のコーティングに強度と靱性を付加している。

【0031】所望によりこれらコーティングの上に追加のコーティングを塗布してもよい。追加のコーティングとしては、例えばSiO₂コーティング、SiO₂/セラミック酸化物層、ケイ素含有コーティング、ケイ素炭素含有コーティング、ケイ素窒素含有コーティング、ケイ素酸素窒素コーティング、ケイ素窒素炭素含有コーティング、有機コーティング、シリコン樹脂コーティングおよび/またはダイヤモンド様炭素コーティングがある。このようなコーティングを塗布する方法は当該技術分野で公知であり、多数の方法が米国特許第4,756,977号に記載されている。特に好ましいコーティングは、シラシクロブタンまたはトリメチルシランを化学蒸着させることによって得られる炭化ケイ素のコーティングである。この方法は米国特許第5,011,706号に一層詳しく記載されている。

【0032】当該技術分野の当業者が本発明を一層容易に理解できるように以下に本発明の実施例を記載しているがこれら実施例は本発明を限定するものではない。

実施例1

米国特許第4,540,803号の方法で製造したヒドリドポリシラザン樹脂2g、タテホ化学工業（株）から入手した炭化ケイ素ウイスカ（0.5×15~20μm）1g、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.4gおよび環式ポリジメチルシロキサン2.5gをソニックプローブ（sonic probe）を用いて混合しコーティング溶液を調製した。75μmのドローダウンバー（drawdown bar）を用い、11.25cm²のアルミナパネルを上記溶液でコートした。コートされたパネルを3時間風乾し、次いで空气中で400℃にて2時間熱分解を行った。熱分解後のコーティングを顕微鏡で1000倍の倍率にて検査したところクラックが全くないことが見出された。そのコーティングの厚みは22.3μmであった。

実施例2

米国特許第5,169,908号の方法で製造したポリヒドリドポリシラザン樹脂2g、上記炭化ケイ素ウイスカ1g、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.4gおよび環式ポリジメチルシロキサン2.0gをソニックプローブを用いて混合しコーティング溶液を調

製した。同じドローダウンバーを用い、類似のアルミナパネルを上記溶液でコートした。コートしたパネルを3.5時間風乾し次いで空气中で1時間400℃で熱分解を行った。熱分解後のコーティングを顕微鏡で100

0倍の倍率にて検査したところやはり亀裂が全くないことが見出された。そのコーティングの厚みは18.2 μ mであった。